

**Aminotriazin-Kondensationsprodukt, Verwendung eines  
Aminotriazin-Kondensationsproduktes und Verfahren zur  
Herstellung des Aminotriazin-Kondensationsproduktes**

**5 Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt gemäß Anspruch 1, deren Verwendung gemäß Anspruch 15 und ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 16.

10

Als Vertreter der Aminotriazine besitzt das Melamin die größte technische Bedeutung. Melamin (I) ist ein sehr reaktionsträges Molekül und reagiert daher nur mit sehr reaktiven und daraus resultierend auch gefährlichen Substanzen (Halogene, Säurechloride, konzentrierte Salpetersäure, Cyanate, Thiocyanate, Alkylsulfate; BASF, Technisches Merkblatt „Melamin“, 1969, 1-18). Die Kondensation von Melamin mit Aldehyden ist ebenfalls bekannt, wobei die Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd die einzig wirtschaftlich bedeutende ist. Hieraus entstehen Melamin-Formaldehyd-Harze (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (1987), Vol A2, 130-131).

15

20

25

30

Nachteilig dabei ist, dass insbesondere Formaldehyd als gesundheitsgefährdend einzustufen ist (giftig, potentiell krebserregend) und, dass Formaldehyd eine sehr reaktive Verbindung darstellt, so dass dessen Reaktionen nur schwer steuerbar sind. Weiters ist die Derivatisierbarkeit der primären Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Melamin (Methylolmelamine) zum Großteil auf die Veretherung beschränkt.

Es sind auch Reaktionen von Glyoxylsäure und Glyoxal mit Melamin bekannt.

35

Die DE 42 17 181 A1 beispielsweise beschreibt die Verwendung der Kondensationsprodukte von Melamin und Glyoxylsäure und

deren Salze als Additiv für hydraulische Bindemittel und Baustoffe.

Aus der DE 41 40 899 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung  
5 wasserlöslicher Kondensationsprodukte aus einem Gemisch von Melamin, Glyoxylsäure und Glyoxal bekannt. Die erhaltenen Kondensationsprodukte finden als Gerbmittel Verwendung.

Bei der Umsetzung von Melamin mit Glyoxylsäure besteht der  
10 Nachteil, dass als Reaktionsprodukt ein sehr unreaktives Melamin-Glyoxylsäuresalz entsteht, welches einer nachfolgenden Derivatisierung nur mehr unter sehr großem Aufwand zugänglich ist.

15 Glyoxal wiederum polymerisiert sehr leicht zu Polyglyoxal und ist bei Raumtemperatur eine stark reizende Substanz. Die Derivatisierbarkeit der primären Umsetzungsprodukte mit Melamin ist, wie bei der Verwendung von Formaldehyd, auf die Veretherung beschränkt.

20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein neuartiges, formaldehydfreies Aminotriazin-Kondensationsprodukt, insbesondere ein Melamin-Kondensationsprodukt bereitzustellen, das durch eine Vielzahl  
25 von chemischen Transformationen einfach derivatisiert werden kann und somit eine große Zahl an Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Diese Aufgabe wird durch ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt gelöst, das durch eine Kondensation  
30 eines Aminotriazines mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat herstellbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein  
35 Aminotriazin-Kondensationsprodukt, insbesondere ein Melamin-Kondensationsprodukt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es durch die Reaktion eines Aminotriazines, insbesondere des

Melamins, mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat herstellbar ist.

Geeignete Aminotriazine sind beispielsweise Melamin, Ammelin, Ammelid oder auch substituierte Melamine, wie beispielsweise alkylierte oder hydroxyalkylierte Melamine. Besonders bevorzugt wird Melamin verwendet.

Unter einem Oxocarbonsäurederivat (II) ist eine Verbindung zu verstehen, die sowohl mindestens eine Oxogruppe (-CO-) oder ein Derivat einer Oxogruppe wie beispielsweise ein Hemiketal, Hemiacetal, Imin, Hemiaminal, Hemiamidal sowie deren Aminoderivate als auch mindestens ein Derivat einer Carboxylgruppe wie beispielsweise ein Ester, Amid, Amidin, Iminoester, Nitril, Anhydrid, sowie die Iminoderivate des Anhydrids im Molekül aufweist.

Beispiele für Oxocarbonsäurederivate sind im folgenden dargestellt:

20



25



wobei R = Ester -CO-OR<sub>2</sub>, Amid -CO-NH<sub>2</sub>, substituiertes Amid -CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Anhydrid -CO-O-CO-R<sub>1</sub>, Nitril -CN, Iminoester -CNH-OR<sub>2</sub>, Amidin -CNH-NH<sub>2</sub>, substituiertes Amidin -CNH-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Iminoderivate des Anhydrids -CNH-O-CO-R<sub>1</sub>, -CNH-O-CNH-R<sub>1</sub> und -CNH-NH-CNH-R<sub>1</sub>,

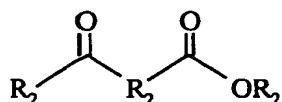
R<sub>1</sub> = Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff H,

$R_2$  = Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen,

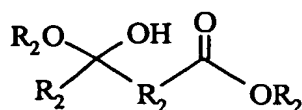
- 5  $R_3$  =  $-OR_1$ ,  $-NH_2$ ,  $-NR_1R_2$ ,  $-R_1N-CO-R_1$  (Amidrest),  $-R_1N-CN H-R_1$  (Amidinrest),  $-R_1N-CN$  (Cyanamidrest),  $-R_1N-CN H-NH-CN$  (Dicyandiamidrest) und  $-R_1N-CN H-NR_1R_1$  (Guanidinrest).

10 Mit Vorteil ist das Oxocarbonsäurederivat ein Oxocarbonsäure-ester (III) und/oder ein Carbonsäureesterhemiketal (IV),

(III)



(IV)



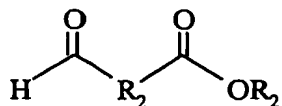
15

wobei die Reste  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

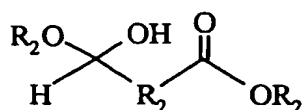
Für die  $R_2$  in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe sind solche bevorzugt, die kein  $\alpha$ -H besitzen, d.h. das zur  
20 Carbonylgruppe benachbarte C-Atom hat bevorzugterweise kein Wasserstoffatom gebunden.

Bevorzugt ist das Oxocarbonsäurederivat ein Aldehyd-  
carbonsäurederivat, mit Vorteil ein Aldehydcarbonsäureester  
25 (V) und/oder ein Carbonsäureesterhemiacetal (VI),

(V)



(VI)



30 wobei die Reste  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

Für die  $R_2$  in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe sind solche bevorzugt, die kein  $\alpha$ -H besitzen, d.h. das zur  
Carbonylgruppe benachbarte C-Atom hat bevorzugterweise kein  
Wasserstoffatom gebunden.

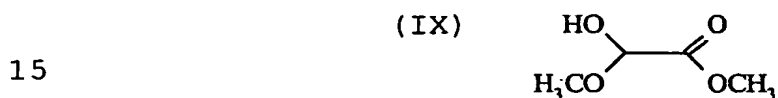
35

Weiterhin mit Vorteil ist das Aldehydcarbonsäurederivat ein Glyoxylsäurester (VII) und/oder ein Glyoxylsäurester-hemiacetal (VIII),



wobei die Reste  $\text{R}_2$  gleich oder verschieden sein können.

- 10      In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Aldehydcarbonsäurederivat Glyoxylsäuremethylester-methyl-hemiacetal (GMHA; 2-Hydroxy-2-methoxy-essigsäuremethylester) (IX).



GMHA ist eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, die unter Normaldruck bei Temperaturen von etwa 122 bis 124 °C unter Methanolabspaltung polymerisiert.

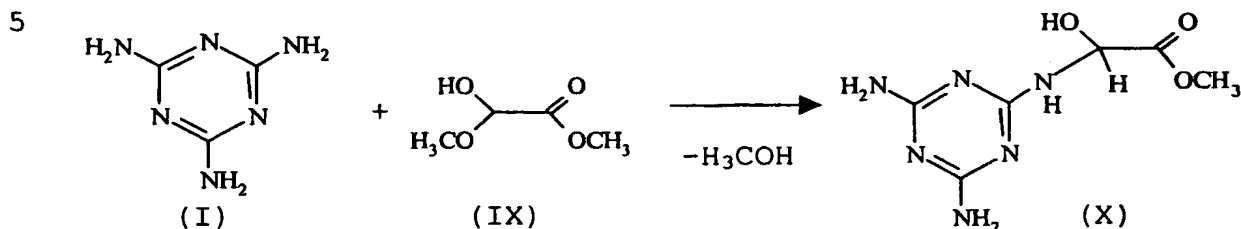
- 20      Verglichen mit Formaldehyd weist GMHA eine weitaus verminderte Reaktivität auf.

- 25      Unerwarteterweise reagiert GMHA mit Melamin, und zwar mit oder ohne Lösungsmittel und ohne Zusatz eines Katalysators zu einer sirupartigen Lösung.

- 30      Während man bei Reaktionen von Melamin mit Formaldehyd aufgrund der hohen Reaktivität des Formaldehyds ein Gemisch aus verschiedensten Produkten mit unterschiedlichem Substitutionsgrad erhält, ergibt sich bei der Reaktion von Melamin mit GMHA eine bessere Steuerbarkeit der Reaktion.

- 35      Bei der Reaktion von Melamin mit GMHA wird im primären Reaktionsschritt unter Abspaltung von Methanol 2-Hydroxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (Methyloxycarbonyl-hydroxymethin-melamin) (X) ausgebildet.

Eine Mehrfachsubstitution am Melamin ist möglich, da jede NH<sub>2</sub>-Gruppe theoretisch zwei GMHA-Einheiten binden kann.



10

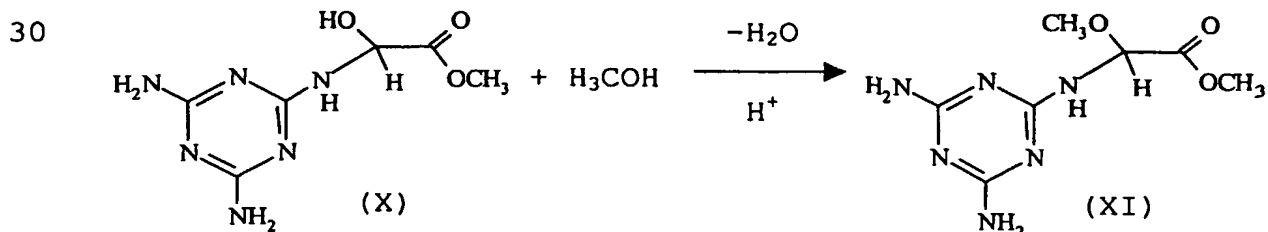
Bei der Umsetzung von Melamin mit GMHA ist es überraschenderweise möglich, Methanol als Lösungsmittel zu verwenden. Dies ist überraschend, da Methanol eigentlich die Rückreaktion fördern sollte. Methanol ist auch deshalb

15 vorteilhaft, weil die entstehenden Reaktionsprodukte in Methanol löslich sind.

Bei leicht sauren Bedingungen mit einem pH-Wert zwischen etwa pH = 3 und pH = 7 erfolgt parallel zum primären

20 Reaktionsschritt die Methylveretherung der Hydroxygruppe, das heißt die Reaktion von 2-Hydroxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (X) zu 2-Methoxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (XI).

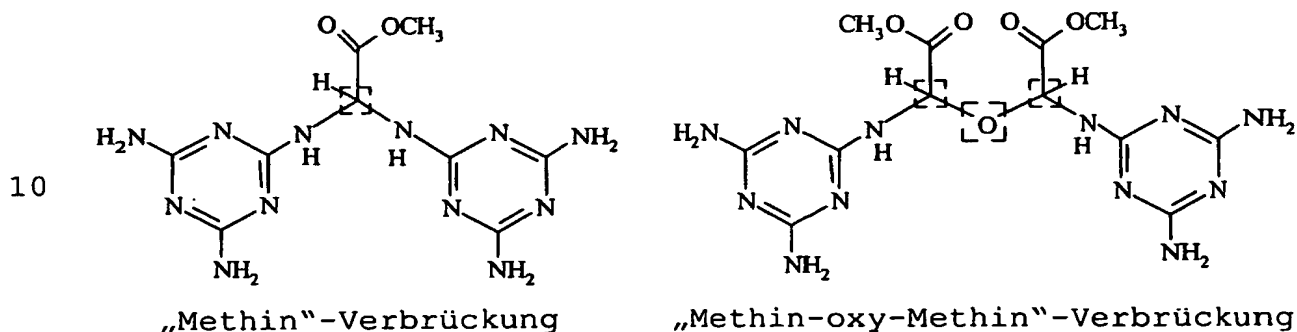
25 2-Methoxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (XI) kann darüber hinaus auch gezielt durch Umsetzung von 2-Hydroxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (X) mit Methanol im Sauren, also durch Veretherung, hergestellt werden.



Analog zu Melamin-Formaldehydharzen treten miteinander verknüpfte Einheiten auf, die auch noch mehrfach substituiert

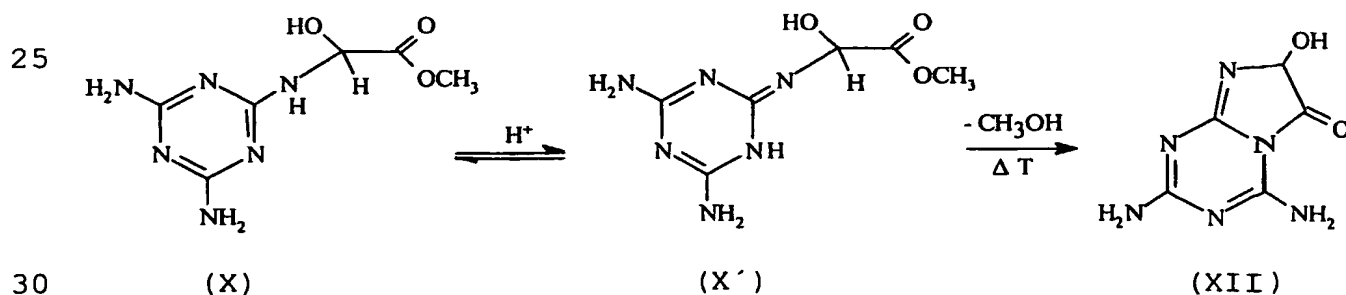
sein können. Mögliche Vertreter mit sogenannter „Methin-Verbrückung“ oder „Methin-oxy-Methin-Verbrückung“ sind im Folgenden abgebildet:

5



15 Im sauren Milieu stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung (X) und (X') ein, das aufgrund des stabilen, quasiaromatischen Melaminringes auf der Seite von (X) liegt. Bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen entsteht aber aus (X') durch Abspaltung von Methanol

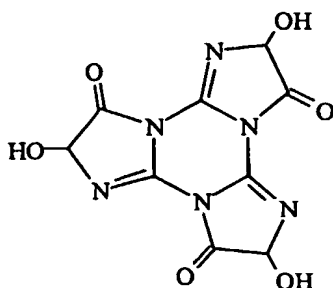
20 (intramolekulare Amidisierung) der sehr stabile und schlecht lösliche Bicyclus (XII) (8-Hydroxy-9-Oxo-(4,5)-Dihydro-Imidazo[2,1-b]-2,4-Diamino -1,3,5-Triazin).



Die Rückspaltung der Verbindung (XII) zu einem Derivat von (X) kann durch Reaktion mit Nukleophilen, wie beispielsweise Alkoholen, Wasser und Aminen, bei höheren Temperaturen

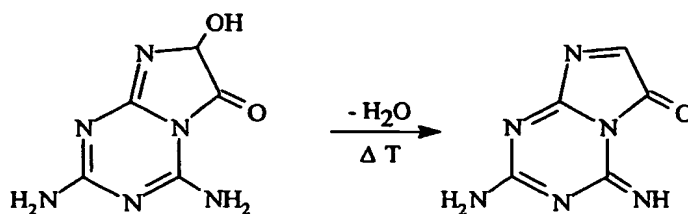
35 erreicht werden.

Bei der Reaktion von 3 GMHA-Einheiten mit Melamin und nachfolgender Abspaltung von Methanol entsteht als Grenzfall die Verbindung (XIII) (4,9,14-Trihydroxy-5,10,15-Tri-Oxo-Tris((4,5)-Dihydro-Imidazo)[2,1- $\beta$ ;2',1'- $\delta$ ;2'',1''- $\phi$ ]-1,3,5-Triazin).



(XIII)

Die Verbindung (XII) reagiert bei weiterer Erwärmung unter Eliminierung zum gelborange gefärbten Chromophor (XIV) (9-Oxo-(2,5)-Dihydro-Imidazo[2,1- $\beta$ ]-2-Imino-4-Amino-1,3,5-Triazin).



(XII)

(XIV)

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte erfolgt durch die Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat bevorzugt in einem einstufigen Syntheseschritt.

20



Das Molverhältnis von Aminotriazin zu dem Oxocarbonsäurederivat beträgt etwa 1 : 1 bis 1 : 6, bevorzugt etwa 1 : 1,5 bis 1 : 6, besonders bevorzugt etwa 1 : 2,0 bis 1 : 4.

5

Es ist auch möglich, das Aminotriazin in Gegenwart eines Alkohols mit einer Oxocarbonsäure selbst umzusetzen, sodaß ein Oxocarbonsäureester insitu in der Reaktionsmischung gebildet wird.

10

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist neben einem Aminotriazin und mindestens einem Oxocarbonsäurederivat auch Formaldehyd und/oder Glyoxal und/oder Harnstoff in der Reaktionsmischung vorhanden.

15

Die Umsetzungen des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat können ohne Lösungsmittel erfolgen, bevorzugt werden sie jedoch in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Hierfür können beispielsweise inerte Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Dioxan verwendet werden. Weiters ist es insbesondere möglich, Alkohole und/oder Wasser als Lösungsmittel einzusetzen.

20

25

Die primäre Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat kann im gesamten pH-Bereich von pH = 0 bis pH = 14 erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung im pH-Bereich von etwa 3 - 10.

30

Zur Einstellung des pH-Wertes können gängige Säuren, beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Amidosulfonsäure, Glyoxylsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin verwendet werden.

35

Im sauren Bereich treten neben der primären Kondensation des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat auch Folgekondensationsreaktionen auf.

- 5 Die primäre Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 40 bis 160 °C und in einem Druckbereich von etwa 0 bis 15 bar, bevorzugt von etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen  
10 etwa 5 und 300 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 15 und 120 Minuten.

- Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Auflösen des Aminotriazines oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der  
15 Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

- Die primären Reaktionsprodukte der erfindungsgemäßen Reaktion  
20 sind, im Gegensatz zu den bei der Kondensation von Aminotriazinen mit Formaldehyd erhaltenen Produkten, sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser gut löslich.

- Mit den primären Reaktionsprodukten können leicht  
25 Folgereaktionen wie beispielsweise eine Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine Umesterung oder auch eine Amidisierung oder Hydrolyse durchgeführt werden, wobei aus den Aminotriazin-Kondensationsprodukten Folgeprodukte (Derivate) erhalten werden.

- 30 Im Gegensatz dazu sind Formaldehyd-Kondensationsprodukte hinsichtlich der möglichen Folgereaktionen zum überwiegenden Großteil auf die Veretherung und die Umetherung beschränkt. Auf diese Weise kann ausgehend von den erfindungsgemäßen  
35 Aminotriazin-Kondensationsprodukten eine große Anzahl von leicht zugänglichen Derivaten hergestellt werden.

Unter den erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukten werden sowohl die primären Reaktionsprodukte als auch die möglichen Folgeprodukte der primären Reaktionsprodukte sowie Mischungen dieser beiden  
5 Komponenten verstanden.

Es ist möglich, die Folgereaktionen der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte im selben Reaktionsschritt wie die primäre Kondensation des Aminotriazines mit dem  
10 Oxocarbonsäurederivat durchzuführen.  
Bevorzugt werden die Folgereaktionen der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte jedoch in einem zweiten Reaktionsschritt durchgeführt.

15 Bei der gleichzeitigen Durchführung einer Ver- oder Umetherung beziehungsweise einer Ver- oder Umesterung parallel zur primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat wird die Reaktion im Säuren durchgeführt und ein Alkohol als Lösungsmittel verwendet,  
20 der dann zugleich als Reaktionspartner für die Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder Umesterung dient.

Bei der Durchführung der Ver- oder Umetherung beziehungsweise der Ver- oder Umesterung in einem separaten  
25 zweiten Reaktionsschritt wird das primäre Reaktionsprodukt im Säuren in einen Alkohol oder in ein alkoholhaltiges Lösungsmittelgemisch eingetragen, wobei der Alkohol nicht nur als Lösungsmittel sondern auch als Reaktionspartner für die Ver- oder Umetherung beziehungsweise die Ver- oder  
30 Umesterung dient.

Die Ver- oder Umetherung beziehungsweise die Ver- oder Umesterung wird prinzipiell im Säuren mit einem pH-Wert von kleiner als 7 durchgeführt, bevorzugt im pH-Bereich von etwa  
35 3 - 6,5. Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 40 bis 160 °C und in einem Druckbereich von etwa -1 bis 15 bar, bevorzugt von etwa

-1 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 300 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 15 und 120 Minuten.

- 5 Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Erhalt einer Lösung oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

10

Bei Verwendung des Alkohols als Reaktionspartner und/oder Lösungsmittel wird dieser in einem etwa 2- bis 10-fachen, bevorzugt in einem etwa 2- bis 5-fachen molaren Überschuß bezogen auf die zu modifizierenden Gruppen eingesetzt.

15

Falls ein Alkohol zur Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder Umesterung verwendet wird, der höher siedet als das Abspaltungsprodukt, wird das Abspaltungsprodukt vorzugsweise bei der Umsetzung abdestilliert.

20

Falls der Alkohol sehr hoch oder überhaupt nicht siedet, kann er, in der gewünschten Menge, beispielsweise im erforderlichen Molverhältnis, in einem inerten Lösungsmittel gelöst, verwendet werden.

25

Folgende Alkohole sind mögliche Reaktionspartner für eine Ver- oder Umetherung beziehungsweise eine Ver- oder Umesterung: Aliphatische oder aromatische Alkohole, Diöle oder Polyöle; Polyvinylalkohole; Pentaerythrit,

30

Dipentaerythrit; ungesättigte Alkohole, Diöle oder Polyöle, beispielsweise Allylalkohol oder Hydroxyethylmethacrylat (HEMA); Poly-, Oligo-Ethylenglycol-Derivate, beispielsweise Simulsole; Oligo-, Hydroxycarbonsäurederivate, beispielsweise Caprolacton-derivate; Poly-, Oligo-

35

Esterpolyöle; Poly-, Oligo-Lactide; Zucker, Zuckerderivate; Stärke, Stärkederivate oder Cellulosederivate.

Die Amidisierung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte erfolgt bevorzugt in einem separaten Reaktionsschritt. Sie erfolgt, indem das primäre Reaktionsprodukt des Aminotriazines mit dem

- 5 Oxocarbonsäurederivat oder auch ein Folgeprodukt, beispielsweise ein ver- oder umgeethertes beziehungsweise ver- oder umgeestertes erfindungsgemäßes Reaktionsprodukt, in eine Ammoniak- oder Amin-Lösung eingetragen wird.
- 10 Die Amidisierung wird mit einem etwa 2- bis 3-fachen molaren Überschuß an Ammoniak oder Amin, bezogen auf die Carbonsäurefunktionalität durchgeführt. Als Amine werden beispielsweise primäre oder sekundäre aliphatische oder aromatische Amine verwendet. Die Amine werden bevorzugt in
- 15 einem Lösungsmittel gelöst angewandt, wobei als Lösungsmittel beispielsweise Wasser oder Alkohole dienen können. Sie können aber auch als Reinstoffe eingesetzt werden, wobei dann das Amin selbst als Lösungsmittel fungiert. Der pH-Wert bei der Umsetzung ist alkalisch mit
- 20 einem pH-Wert größer als 7, bevorzugt zwischen etwa 8 und 14. Er wird durch die Art und Konzentration des verwendeten Amins bestimmt.

- Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20
- 25 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 20 bis 140 °C und in einem Druckbereich von etwa 0 bis 15 bar, bevorzugt von etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 600 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 30 und 300 Minuten.

- 30 Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Auskristallisieren des Carbonsäureamids oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

- 35 Durch partielle oder vollständige Hydrolyse der Carbonsäurefunktionalität des primären Reaktionsproduktes des

Aminotriazins mit dem Oxocarbonsäurederivat entstehen Verbindungen mit Betainstruktur (Zwitterionen). Die so erhaltenen Verbindungen können durch Erhitzen reversibel zu einer Schmelze verflüssigt werden. Beim Abkühlen erstarren  
5 diese Verbindungen salzartig zu einem harten Klumpen.

Die Hydrolyse wird mit einem etwa 2- bis 5-fachen molaren Überschuß an Wasser, bezogen auf die Carbonsäure-funktionalität durchgeführt.

10

Beispielsweise wird bei der Hydrolyse eines Methylesters der entstehende Methanol abdestilliert.

15

Die Hydrolyse kann im gesamten pH-Bereich von 0 bis 14 durchgeführt werden, bevorzugt wird die Hydrolyse aber im sauren pH-Bereich zwischen 4 und 6.5 durchgeführt.

20

Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 20 bis 140 °C und in einem Druckbereich von etwa 0 bis 15 bar, bevorzugt von etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 600 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 30 und 300 Minuten.

25

Die Reaktion wird bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

30

Sowohl nach der primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat als auch nach möglichen Folgereaktionen der Aminotriazin-Kondensationsprodukte werden sirupartige Lösungen erhalten, deren Gehalte an Reaktionsprodukten zwischen etwa 5 und 95 Gew %, bevorzugt zwischen etwa 25 und 75 Gew% und besonders bevorzugt  
35 zwischen etwa 30 und 60 Gew% liegen.

Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte können vollständig oder teilweise gelöst sein, wobei sie im festen oder flüssigen Aggregatzustand vorliegen können.

- 5 Zur Aufarbeitung können die entstandenen Lösungen im Vakuum mittels Destillation aufkonzentriert oder lösungsmittelfrei gemacht werden. Dies erfolgt beispielsweise in Rührreaktoren mit Destillationsaufsatz, in Dünnschichtverdampfern oder in Filmtrudern.

10

Sollten die Aminotriazin-Kondensationsprodukte vollständig oder teilweise als feste Produkte anfallen werden diese durch Filtration abgetrennt und mittels Vakuum oder Trockenstickstoff unter Temperaturerhöhung getrocknet.

15

Die aufkonzentrierten und/oder lösungsmittelfreien Reaktionsprodukte können beispielsweise in einem Extruder, unter Temperaturerhöhung bis auf etwa 250 °C, weiterkondensiert werden. Die so erhaltene Schmelze wird  
20 nach dem Austritt aus dem Extruder abgekühlt und beim Abkühlen konfektioniert.

20

Die erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte können durch Temperatureinwirkung weiterkondensiert und/oder  
25 ausgehärtet werden. Die Aushärtung kann in allen pH-Bereichen erfolgen. Bevorzugt werden die Produkte im sauren pH-Bereich von etwa pH 3 - 6,5 ausgehärtet. Die Temperaturen bei der Aushärtung betragen etwa 90 bis 250 °C, bevorzugt etwa 140 bis 190 °C. Die Dauer des Aushärtungsvorganges beträgt etwa  
30 0,5 bis 30 Minuten, bevorzugt etwa 3 bis 10 Minuten.

25

30

Erfindungsgemäße Aminotriazin-Kondensationsprodukte die ungesättigte Struktureinheiten, wie beispielsweise C=C Doppelbindungen, enthalten, können durch radikalische oder  
35 ionische Polymerisation vernetzt werden. Die Polymerisation kann als Homopolymerisation oder auch in Mischungen mit anderen ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise

35

Acrylaten, ungesättigten Polyestern oder Styrolen, als Block- oder Copolymerisation durchgeführt werden. Als Initiatoren für die Polymerisation können Diazoverbindungen, Peroxide, ionische Verbindungen oder auch UV-Licht  
5 eingesetzt werden.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte ist, daß sie frei von Formaldehyd sind. Die aus herkömmlichen Aminotriazin-Kondensations-  
10 produkten bekannte Problematik von freigesetztem Formaldehyd tritt bei den erfindungsgemäßen, neuen Aminotriazin-Kondensationsprodukten nicht auf.

GMHA als Oxocarbonsäurederivat beispielsweise weist bei  
15 weitem nicht die gesundheitliche Bedenklichkeit des Formaldehyds auf. GMHA ist großtechnisch verfügbar, es ist eine Flüssigkeit, die sowohl in Wasser als auch in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

20 Demgegenüber ist Formaldehyd ein Gas, das großtechnisch fast ausschließlich als wässrige Lösung oder als festes, sehr schwer lösliches Paraformaldehyd erhältlich ist. Deshalb ist der überwiegende Großteil der Formaldehydharze entweder auf wässrige Systeme beschränkt, oder Paraformaldehyd muss durch  
25 einen zusätzlichen reaktiven Depolymerisationsschritt zu Formaldehyd erst den Reaktionspartnern zugänglich gemacht werden.

Ein weiterer, entscheidender Vorteil der neuartigen,  
30 erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte gegenüber gängigen Formaldehyd-Aminotriazin-Kondensationsprodukten liegt in den über das Oxocarbonsäurederivat in das Kondensationsprodukt und letztlich auch in das Aminotriazin eingebrachten  
35 funktionellen Gruppen begründet.



Sie ermöglichen es in einfacher Weise, neuartige Aminotriazin-Kondensationsprodukte mit einer großen Bandbreite an Strukturen und Derivaten, wie beispielsweise Ester, Amide, Ether, Etherpolyole, Esterpolyole, und  
5 physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise festem oder flüssigem Aggregatzustand, hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften, herzustellen.

Demgegenüber sind Formaldehyd-Aminotriazin-Kondensationsprodukte, bedingt durch die mangelnde Funktionalität des Formaldehyds, weitgehend auf Ver- und Umetherungsreaktionen beschränkt.  
10

Die erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte können zur Herstellung von Harzen wie beispielsweise Imprägnierharze, Verbundharze, Preßmassenharze, Hybridharze mit Melamin-Formaldehyd-, Acryl-, Epoxid-, Polyurethan-, ungesättigten Polyester- und Alkydharzen, Harzadditiven, Harzflottenstabilisatoren, (latenten) Härtern, Klebstoffen,  
15 Schäumen, Fasern, Mikrokapseln, Formkörpern, Laminaten, Lackmodifikatoren, Vernetzern, Lackzusätzen, Materialien mit flammhemmenden Eigenschaften und Chromatographiematerialien verwendet werden. Weiters können sie als organische Synthesebausteine für Spezialchemikalien und Pharmaka oder  
20 als Polymermodifikatoren und Agrochemikalien eingesetzt werden. Darüber hinaus besitzen die erfindungsgemäßen Produkte Potential im Bereich der UV-Schutz- und Hautpflegeprodukte.

Über die Carbonsäurefunktionalität von Derivaten der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte ist der Einbau in eine Vielzahl von Polymeren möglich. Beispielsweise durch Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder Umesterung von (X) mit Diolen oder Polyolen, wie etwa  
30 Ethylenglycol oder Polyethylenglycolderivaten, ist eine Einkondensierung solcher Derivate bei der Polyesterherstellung möglich.

Eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte besteht in der Mischung und chemischen Umsetzung mit (un-) modifizierten Melamin-Formaldehydharzen, mit Epoxidharzen, Polyurethanharzen, ungesättigten Polyesterharzen und Alkydharzen zur Herstellung von Hybridharzsystemen.

Durch Umsetzung von ungesättigten erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukten mit Acrylaten, ungesättigten Polyestern oder Styrolen durch radikalische oder ionische Polymerisation können neuartige Copolymere mit zum Beispiel erhöhter Flammfestigkeit hergestellt werden.

Durch die Möglichkeit wasserfreie Produkte der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte herstellen zu können kann problemlos eine Umsetzung mit Isocyanaten zu Polyurethanen erfolgen und dadurch kann das Aminotriazin reaktiv in das Polyurethan-Netzwerk eingebaut werden.

Ein weiteres Einsatzgebiet vor allem für die diol- oder polyol-modifizierten Aminotriazin-Kondensationsprodukte sind intumeszierende Flammhemmersysteme.

Die Reaktionsprodukte der erfindungsgemäßen Reaktion sind überwiegend chirale Verbindungen, die selbst zu Polymeren aufgebaut werden können oder in andere Polymere, wie beispielsweise Polyester, eingebaut werden können. Die dadurch erhaltenen chiralen Polymere können zur Auftrennung von racemischen Gemischen eingesetzt werden.

**Beispiele****Beispiel 1 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in Methanol**

5 126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) und 250 g Methanol  
(7,8 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und  
Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die  
Suspension wird unter Rühren 60 Minuten auf Rückfluß  
erhitzt. Dabei entsteht eine klare Lösung der  
10 erfindungsgemäßen Melamin-Kondensationsprodukte mit etwa 53  
Gew% Feststoffgehalt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels  
im Vakuum bleibt eine bei Raumtemperatur hochviskose Masse  
übrig, die in Alkoholen, Wasser, Aceton und Estern löslich  
ist.

15

**Beispiel 2 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in Methanol**

126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) und 145 g Methanol  
(4,5 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und  
20 Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die  
Suspension wird unter Rühren auf Rückfluß erhitzt bis alles  
gelöst ist. Dabei entsteht eine Lösung der erfindungsgemäßen  
Melamin-Kondensationsprodukte analog XI mit etwa 53 Gew%  
Feststoffgehalt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im  
25 Vakuum bleibt eine bei Raumtemperatur hochviskose Masse  
übrig, die in Alkoholen, Wasser, Aceton und Estern löslich  
ist.

30

**Beispiel 3 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in Butanol**

126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) und 580 g Butanol  
(7,8 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und  
Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die  
Suspension wird unter Rühren 60 Minuten auf Rückfluß  
35 erhitzt. Dabei entsteht eine klare Lösung der  
erfindungsgemäßen Melamin-Kondensationsprodukte mit etwa 50  
Gew% Feststoffgehalt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels

im Vakuum bleibt eine bei Raumtemperatur hochviskose Masse übrig, die in Butanol, Aceton und Estern löslich ist (unlöslich in Methanol, Wasser).

5 Beispiel 4 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in n-Butanol

126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die Suspension wird unter Rühren auf ca.  
10 50 °C erhitzt. Nach 10 Minuten wird zu der niedrigviskosen Suspension 580 g n-Butanol (7,8 Mol) zugegeben und auf Rückfluß erhitzt bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine bei  
15 Butanol umgeetherten/umgeesterten Kondensationsprodukten zurück, die in Butanol, Aceton und Estern löslich sind (unlöslich in Methanol, Wasser).

20 Beispiel 5 - Partielle Umetherung/Umesterung des Reaktionsprodukts aus Beispiel 3 mit Simulsol BPLE

300 g lösungsmittelfreies Reaktionsprodukt aus Beispiel 3 wird in 180 g Simulsol BPLE (2 OH-Gruppen pro Molekül, M = 490 g/mol) bei 60 °C unter Rühren gelöst. Der pH-Wert  
25 beträgt etwa 5. Die Reaktionsmischung wird auf etwa 120 °C erhitzt und unter Vakuum werden etwa 42 g Butanol abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird dabei sehr viskos. Es wurde aufgrund der Stöchiometrie ein Fünftel aller Ether- bzw. Estergruppen mit Simulsol umgeethert/umgeestert. Das  
30 Reaktionsprodukt ist bei Raumtemperatur gummiartig-viskos und ist in Aceton löslich.

35 Beispiel 6 - Amidisierung des Reaktionsprodukts aus Beispiel 1 mit Ammoniak

130 g lösungsmittelfreies Reaktionsprodukt aus Beispiel 1 wird in 200 ml 25 Gew% Ammoniak (2,7 Mol) bei 40 °C gelöst,

wobei nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag ausfällt. Es wird bei etwa 25 - 30 °C noch 2 Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei etwa 60 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute etwa 105 g Amid (91 %). Das Produkt  
5 schmilzt unter Weiterreaktion ab 160 °C.

Beispiel 7 - Umsetzung des Reaktionsproduktes aus Beispiel 2 mit n-Butanol

10 215 g des lösungsmittelfreien Reaktionsproduktes aus Beispiel 2 wird in einem Kolben mit Rührer und Destillationsbrücke in 370 g n-Butanol (5 Mol) eingetragen. Die milchig trübe Mischung wird in 15 Minuten auf Rückfluß erhitzt, wobei dann ein Gemisch aus Methanol/Butanol langsam  
15 überdestilliert. Nach ca. 10 Minuten weiterer Reaktionszeit bildet sich eine klare Lösung. Nach weiteren 5 Minuten wird die Lösung abgekühlt und unter Vakuum das gesamte Lösungsmittel abdestilliert. Zurück bleibt eine bei  
Raumtemperatur hochviskose Masse an erfindungsgemäßen mit n-  
20 Butanol umgeetherten/umgeesterten Kondensationsprodukten, die in Butanol, Aceton und Estern löslich sind (unlöslich in Methanol, Wasser).

Beispiel 8 - Reaktion von Melamin mit GMHA in der Schmelze

25 126 g Melamin (1 Mol) und 240 g GMHA (2 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die Suspension wird langsam unter Rühren erhitzt bis alles in Lösung geht, wobei die Suspension von  
30 dick- über dünnflüssig und dann wieder in dickflüssig übergeht und sich Methanol als Reaktionsprodukt bildet. Dauer ca. 35 Minuten. Nach dem Abdampfen des Methanols im Vakuum bleibt eine reversibel aufschmelzende, bei Raumtemperatur harte Masse an erfindungsgemäßen Kondensationsprodukten  
35 analog X zurück. Das Produkt ist wenig löslich in Alkoholen. In Wasser ist das Produkt zwar löslich, es erfolgt aber Hydrolyse (s. Beispiel 9).

Beispiel 9 - Hydrolyse des Reaktionsproduktes aus Beispiel 8

280 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 8 wird in einem Kolben  
5 mit Rückflußkühler unter Rühren bei 80 °C aufgeschmolzen und  
mit 100 g Wasser versetzt. Der pH-Wert beträgt ca. 4,5.  
Innerhalb von 10 Minuten vereinigen sich die beiden Phasen  
und es entsteht eine klare Lösung. Methanol wird abgespalten.  
Nach weiteren 10 Minuten Reaktionszeit wird die Lösung  
10 abgekühlt und unter Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert.  
Der Rückstand ist reversibel aufschmelzbar und erstarrt  
salzartig als harte Masse (Betainstruktur). Das Produkt ist  
in Wasser löslich.

15 Beispiel 10 - Umsetzung des Reaktionsproduktes aus Beispiel 7  
mit HEMA (Hydroxyethylmethacrylat)

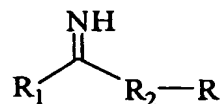
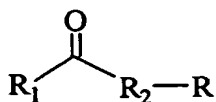
320 g lösungsmittelfreies Reaktionsprodukt aus Beispiel 7  
wird mit 200 g HEMA (1,5 Mol) und 0,3 g einer HALS-Verbindung  
20 (sterisch gehindertes Amin) als Polymerisationsinhibitor  
unter Rühren in einem Kolben auf 100 °C erhitzt. Unter Vakuum  
werden innerhalb von 30 Minuten ca. 140 g Butanol  
abdestilliert. Nach dem Abkühlen bleiben erfindungsgemäße mit  
HEMA umgeetherte/umgeesterte Kondensationsprodukte zurück,  
25 die bei Raumtemperatur hochviskos und in Styrol löslich sind.

## Patentansprüche

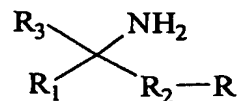
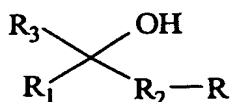
1. Aminotriazin-Kondensationsprodukt, insbesondere Melamin-  
 5 Kondensationsprodukt,  
 herstellbar durch die Reaktion eines Aminotriazines,  
 insbesondere Melamin mit mindestens einem  
 Oxocarbonsäurederivat.

10 2. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein  
 Oxocarbonsäurederivat aus der Gruppe folgender  
 Verbindungen stammt:

15 (II)



20



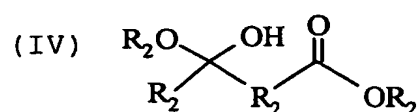
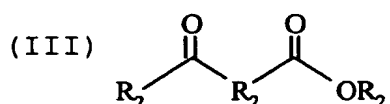
wobei R = Ester -CO-OR<sub>2</sub>, Amid -CO-NH<sub>2</sub>, substituiertes  
 Amid -CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Anhydrid -CO-O-CO-R<sub>1</sub>, Nitril -CN,  
 25 Iminoester -CNH-OR<sub>2</sub>, Amidin -CNH-NH<sub>2</sub>, substituiertes  
 Amidin -CNH-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Iminoderivate des Anhydrids -CNH-O-  
 CO-R<sub>1</sub>, -CNH-O-CNH-R<sub>1</sub> und -CNH-NH-CNH-R<sub>1</sub>,

R<sub>1</sub> = Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- und/oder Arylreste  
 30 und/oder substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-  
 und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder  
 Wasserstoff H,

R<sub>2</sub> = Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- und/oder Arylreste  
 35 und/oder substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-  
 und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen,

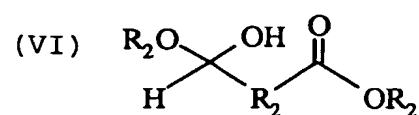
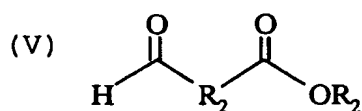
$R_3 = -OR_1, -NH_2, -NR_1R_2, -R_1N-CO-R_1$  (Amidrest),  $-R_1N-CN H-R_1$  (Amidinrest),  $-R_1N-CN$  (Cyanamidrest),  $-R_1N-CN H-NH-CN$  (Dicyandiamidrest) und  $-R_1N-CN H-NR_1R_1$  (Guanidinrest).

- 5 3. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein  
Oxocarbonsäureester (III) und/oder ein  
10 Carbonsäureesterhemiketal (IV) ist,



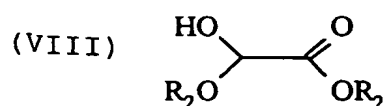
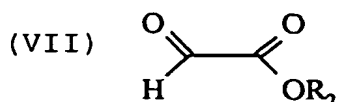
15 wobei  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

4. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein  
Aldehydcarbonsäureester (V) und/oder ein  
Carbonsäureesterhemiacetal (VI) ist,



25 wobei  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

5. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
30 der vorangehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein  
Glyoxylsäureester (VII) und/oder ein  
Glyoxylsäureesterhemiacetal (VIII) ist,

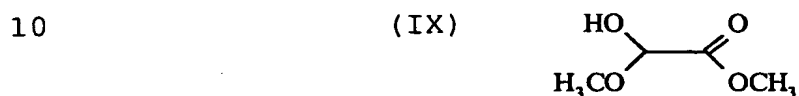


35



wobei R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sein können.

6. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
5 der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat  
Glyoxylsäuremethylester-methylhemiacetal (GMHA; 2-  
Hydroxy-2-methoxy-essigsäuremethylester) (IX) ist.



7. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
15 dass das Molverhältnis von Aminotriazin zum  
Oxocarbonsäurederivat 1:2 bis 1:4 beträgt.

8. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
der vorhergehenden Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem  
Lösungsmittel, insbesondere Wasser, Alkohol oder einem  
inerten Lösungsmittel stattfindet.

9. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
25 der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reaktion bei pH = 3 bis 10 erfolgt.

10. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass das Kondensationsprodukt sowohl in organischen  
Lösungsmitteln, als auch in Wasser löslich ist.

11. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem  
der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
35 dass es durch Folgereaktionen, welche gleichzeitig mit  
und/oder im Anschluß an die primäre Reaktion ablaufen,  
gebildet wird.

12. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Folgereaktion eine  
Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine  
Umesterung, eine Amidisierung oder eine Hydrolyse ist.
13. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Folgereaktion im  
Anschluß an die primäre Reaktion durchgeführt wird.
14. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach einem der  
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
nach der Reaktion sirupartige Lösungen mit einem Gehalt  
von 5 bis 95 Gew%, bevorzugt von 25 bis 75 Gew%,  
besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew% erhalten werden.
15. Verwendung von Aminotriazin-Kondensationsprodukten,  
insbesondere Melamin-Kondensationsprodukten nach  
mindestens einem der vorangehenden Ansprüche,  
gekennzeichnet durch die Herstellung von Harzen,  
Harzadditiven, Harzflottenstabilisatoren, (latenten)  
Härtern, Hybridharzsystemen, Klebstoffen, Schäumen,  
Fasern, Mikrokapseln, Formkörpern, Laminaten, Vernetzern,  
Lackzusätzen, Chromatographiematerialien, organischen  
Synthesebausteinen, Polymermodifikatoren,  
Agrochemikalien, UV-Schutz- und Hautpflegeprodukten,  
Polyurethanen sowie Materialien mit flammhemmenden  
Eigenschaften.
16. Verfahren zur Herstellung von Aminotriazin -  
Kondensationsprodukten nach mindestens einem der  
Ansprüche 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass ein Aminotriazin,  
insbesondere Melamin in flüssiger Phase mit mindestens  
einem Oxocarbonsäurederivat umgesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet, dass nach der primären  
Umsetzung eine Derivatisierung, insbesondere eine  
Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine  
5 Umesterung, eine Amidisierung oder eine Hydrolyse  
durchgeführt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt  
aufkonzentriert, abfiltriert, getrocknet, durch  
10 Temperaturerhöhung weiterkondensiert und/oder ausgehärtet  
wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003178

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G12/32 C08G73/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 379 911 A (PAREKH GIRISH G ET AL) 12 April 1983 (1983-04-12)  claim 1 column 2, line 21 - line 37 -----	1-5, 8-10, 14-16
X	DE 37 24 868 A (BASF AG) 9 February 1989 (1989-02-09) example 9 -----	1,8-14, 16,17
X	EP 0 568 865 A (CHEMIE LINZ GMBH) 10 November 1993 (1993-11-10) claim 1; example 1 -----	1,7,8, 10,14,16
X	US 3 630 998 A (SCHIBLER LUZIUS) 28 December 1971 (1971-12-28) claim 1; example 11 -----	1,8-10, 15,16,18
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2004

Date of mailing of the international search report

26/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003178

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 891 983 A (SCHUHBECK MANFRED ET AL)  6 April 1999 (1999-04-06)  claim 1; example 1  -----</p>	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003178

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4379911	A	12-04-1983	CA 1155996 A1	25-10-1983
			DE 2964787 D1	24-03-1983
			EP 0007682 A1	06-02-1980
			JP 1574381 C	20-08-1990
			JP 2000383 B	08-01-1990
			JP 55018488 A	08-02-1980
			US 4404332 A	13-09-1983
<hr/>				
DE 3724868	A	09-02-1989	DE 3724868 A1	09-02-1989
			AT 94911 T	15-10-1993
			AU 597842 B2	07-06-1990
			AU 2003388 A	02-02-1989
			DE 3884306 D1	28-10-1993
			EP 0301406 A2	01-02-1989
			ES 2059449 T3	16-11-1994
			FI 883526 A	29-01-1989
			JP 1060699 A	07-03-1989
			NZ 225562 A	29-01-1990
			PT 88106 A , B	30-06-1989
			US 4888412 A	19-12-1989
<hr/>				
EP 0568865	A	10-11-1993	AT 397958 B	25-08-1994
			AT 93792 A	15-12-1993
			AT 150740 T	15-04-1997
			CZ 9300839 A3	16-02-1994
			DE 59305925 D1	30-04-1997
			EP 0568865 A1	10-11-1993
			HU 67591 A2	28-04-1995
			SI 9300239 A	31-12-1993
			SK 44693 A3	08-12-1993
<hr/>				
US 3630998	A	28-12-1971	CH 484213 A	15-01-1970
			AT 287303 B	25-01-1971
			BE 722232 A	11-04-1969
			DE 1801118 A1	30-04-1969
			ES 359080 A1	16-05-1970
			FR 1581989 A	19-09-1969
			GB 1210835 A	04-11-1970
			NL 6814590 A	15-04-1969
			SE 340170 B	08-11-1971
<hr/>				
US 5891983	A	06-04-1999	DE 19627531 A1	15-01-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003178

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G12/32 C08G73/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 379 911 A (PAREKH GIRISH G ET AL) 12. April 1983 (1983-04-12)  Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 37 -----	1-5, 8-10, 14-16
X	DE 37 24 868 A (BASF AG) 9. Februar 1989 (1989-02-09) Beispiel 9 -----	1,8-14, 16,17
X	EP 0 568 865 A (CHEMIE LINZ GMBH) 10. November 1993 (1993-11-10) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1,7,8, 10,14,16
X	US 3 630 998 A (SCHIBLER LUZIUS) 28. Dezember 1971 (1971-12-28) Anspruch 1; Beispiel 11 -----	1,8-10, 15,16,18
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003178

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 891 983 A (SCHUHBECK MANFRED ET AL)</p> <p>6. April 1999 (1999-04-06)</p> <p>Anspruch 1; Beispiel 1</p> <p>-----</p>	1-18



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003178

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4379911	A	12-04-1983	CA	1155996 A1	25-10-1983
			DE	2964787 D1	24-03-1983
			EP	0007682 A1	06-02-1980
			JP	1574381 C	20-08-1990
			JP	2000383 B	08-01-1990
			JP	55018488 A	08-02-1980
			US	4404332 A	13-09-1983
DE 3724868	A	09-02-1989	DE	3724868 A1	09-02-1989
			AT	94911 T	15-10-1993
			AU	597842 B2	07-06-1990
			AU	2003388 A	02-02-1989
			DE	3884306 D1	28-10-1993
			EP	0301406 A2	01-02-1989
			ES	2059449 T3	16-11-1994
			FI	883526 A	29-01-1989
			JP	1060699 A	07-03-1989
			NZ	225562 A	29-01-1990
			PT	88106 A , B	30-06-1989
			US	4888412 A	19-12-1989
EP 0568865	A	10-11-1993	AT	397958 B	25-08-1994
			AT	93792 A	15-12-1993
			AT	150740 T	15-04-1997
			CZ	9300839 A3	16-02-1994
			DE	59305925 D1	30-04-1997
			EP	0568865 A1	10-11-1993
			HU	67591 A2	28-04-1995
			SI	9300239 A	31-12-1993
US 3630998	A	28-12-1971	SK	44693 A3	08-12-1993
			CH	484213 A	15-01-1970
			AT	287303 B	25-01-1971
			BE	722232 A	11-04-1969
			DE	1801118 A1	30-04-1969
			ES	359080 A1	16-05-1970
			FR	1581989 A	19-09-1969
			GB	1210835 A	04-11-1970
			NL	6814590 A	15-04-1969
US 5891983	A	06-04-1999	SE	340170 B	08-11-1971
			DE	19627531 A1	15-01-1998